

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-109105

(43) 公開日 平成7年(1995)4月25日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 B 3/38				
B 0 1 D 53/22		9153-4D		
C 0 1 B 3/50				
// H 0 1 M 8/06		G		

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平5-252706

(22) 出願日 平成5年(1993)10月8日

(71) 出願人 000220262

東京瓦斯株式会社

東京都港区海岸1丁目5番20号

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 権平 正幸

東京都世田谷区成城5丁目12-3

(72) 発明者 太田 洋州

神奈川県平塚市宮松町15-10

(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

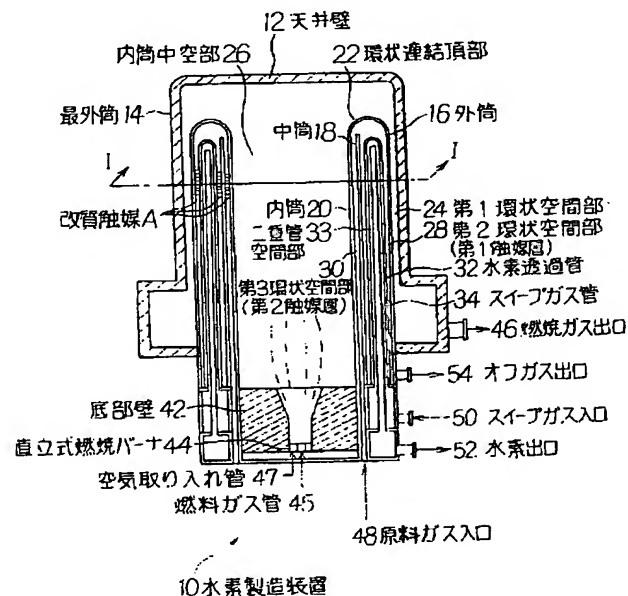
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素製造装置

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 炭化水素等と水蒸気との混合ガスから水蒸気改質反応により水素を製造する装置に関する。

【構成】 ① 天井壁により頂部を閉じた直立最外筒14と、その内側に順次多重配設された外筒16、中筒18及び内筒20と、直立式燃焼バーナ44よりなり、② 内筒20と外筒16とは上部端縁同士が連結して環状連結頂部22を形成し、最外筒14と外筒16とが画成する第1環状空間部24と内筒20内側の内筒中空部26とはそれぞれの頂部で連通し、外筒16と中筒18とより第2環状空間部28と中筒18と内筒20とより第3環状空間部30よりなり、③ 第2環状空間部28及び第3環状空間部30には改質触媒を充填した第1及び第2触媒層がそれぞれ形成され、第1触媒層には水素透過性金属膜を無機多孔層上に有する水素透過管32が第2環状空間部の周方向に沿ってほぼ垂直に配置され、スリーブガス管34が水素透過管内に配設されてなる水素製造装置。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 選択的な水素透過性の仕切り壁を透過させて水蒸気改質反応により生成した水素を分離、収集するようにした水素製造装置において、

① 天井壁により頂部を閉じた直立最外筒と、その内側に直立して順次多重配設された外筒、中筒及び内筒と、並びに内筒の底部壁に配設された火炎上向きの直立式燃焼バーナとを備えてなり、

② 内筒と外筒とは上部端縁同士が連結して閉じた環状連結頂部を形成し、最外筒と外筒とが画成する第 1 環状空間部と内筒内側の内筒中空部とはそれぞれの頂部で連通し、更に外筒と中筒とが画成する第 2 環状空間部と中筒と内筒とが画成する第 3 環状空間部とはそれぞれの頂部で連通するようにしてなり、

③ 第 2 環状空間部及び第 3 環状空間部には改質触媒を充填した第 1 及び第 2 触媒層がそれぞれ形成され、更に第 1 触媒層には水素透過性の金属膜を無機多孔層上に有する複数の水素透過管が第 2 環状空間部の周方向に沿ってほぼ垂直に配置され、更に上端が開放されたスweep ガス管が水素透過管内に配設されてなり、

④ 第 3 環状空間部の下部から原料ガスを導入して第 2 触媒層を上昇させつつ高温下で水素に転化し、続いて頂部から第 1 触媒層に流入させて更に未反応の原料ガスを水素に転化し、生成した水素を水素透過管を透過させて選択的に分離、収集し、水素透過管とスweep ガス管との間に形成された環状部下部から導入したスweep ガスに透過水素を同伴させてスweep ガス管を経由してその下部からスweep ガスと共に流出させるようにしてなることを特徴とする水素製造装置。

【請求項 2】 前記水素透過性の金属膜は Pd を含む合金、Ni を含む合金又は V を含む合金のいずれかの無孔質薄膜であることを特徴とする請求項 1 記載の水素製造装置。

【請求項 3】 前記内筒中空部には前記燃焼バーナの火炎を包囲するように筒状の輻射体が配設されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の水素製造装置。

【請求項 4】 前記輻射体はその壁が多孔質であることを特徴とする請求項 3 記載の水素製造装置。

【請求項 5】 前記輻射体は内筒輻射体と外筒輻射体とからなる 2 重の筒状体であって、燃焼ガスは内筒輻射体内を上昇し、次いで内筒輻射体と外筒輻射体とが画成する環状空間部を流下し、更に外筒輻射体と前記内筒とが画成する環状空間部を上昇するようにしてなることを特徴とする請求項 3 記載の水素製造装置。

【請求項 6】 前記輻射体は筒状体であって、その上部が前記最外筒の天井壁から離隔して間隙部を有し、かつ下部が開口部を備え、燃焼ガスは輻射体内側を上昇し間隙部を経て、次いでその一部が前記内筒と輻射体とが画成する環状空間部を流下し、前記筒状体下部の開口部を経て再び輻射体内側を上昇して、輻射体内側と外側を循

環するようにしてなることを特徴とする請求項 3 記載の水素製造装置。

【請求項 7】 請求項 1 又は 2 に記載した水素製造装置において、前記燃焼バーナに代えて柱状の触媒燃焼器を前記内筒中間部に配設してなることを特徴とする水素製造装置。

【請求項 8】 請求項 1 又は 2 に記載の水素製造装置において、前記スweep ガス同伴方式の透過水素収集方法に代えて、水素透過側をポンプにて吸引掃気することによって透過水素を収集するようにしてなることを特徴とする水素製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は炭化水素又はメタノールと水蒸気との混合ガスから水蒸気改質反応により水素を製造する装置に関し、更に詳細には固体高分子燃料電池（ポリマー燃料電池）に使用できるような高純度の水素を低い反応温度で得ることのできる工業的規模の水素製造装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池、特に固体高分子燃料電池に使用する水素は CO の含有率が 10 ppm 以下であることが好ましい。従って、水蒸気改質反応を利用してナフサ、天然ガス、都市ガスなどにより得た水素はそのままでは水素純度が低くて燃料電池には不适当であるから、従来は水蒸気改質反応で得た水素を更に一酸化炭素変成器及び水素精製器に通して精製して水素純度を所望の値にしていた。しかし、高純度水素を製造するための上記プロセスは製造工程が複雑で、その工程には高温高压の装置を必要とし、しかも多量の高温熱エネルギーを消費するので高純度水素の製造コストが高く、燃料電池用水素として実用化するには経済的でなかった。

【0003】 そこで、特開昭 61-17401 号公報を始めとする文献に開示されているように、選択的に水素を透過する透過膜を使用して高純度の水素を得ようとする提案がなされてきた。例えば、前掲の公開公報は $\text{CH}_4 / \text{H}_2\text{O}$ リホーミング反応において、又は水性ガスの発生反応において、500～1,000℃の温度の反応空間から選択的な水素透過性の仕切り壁を通して生成水素を連続的に分離する方法及び装置を開示し、高純度の水素を分離できると説明している。また、前掲公報を含めて公知文献は例えば図 8 に原理図を示すような実験室規模の水素製造装置を開示している。図 8 の従来の水素製造装置においては 90 は反応管、92 は改質触媒層、94 は水素透過管であり、炭化水素と水蒸気の混合ガスは下方の矢印 X から導入され、改質触媒層 92 で改質され水素ガスを生成し、水素ガスは水素透過管 94 を透過して上方の矢印 Y から流出し、水素除去後の改質ガスは矢印 Z から流出する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、公知文献はかかる実験室規模の装置を工業的規模の装置にスケールアップする手法、手段については殆ど開示していない。換言すれば、水素透過性の仕切り壁を通して生成水素を連続的に分離する方法を工業的規模の技術として実際面で如何に利用するか、あるいはかかる実験室規模の装置を工業的規模の大型水素製造装置に如何に拡大するかについては未だ確立されていない技術である。

【0005】ところで、実験室規模の技術を工業的規模の大型水素製造装置にスケールアップするには種々の技術的問題を克服し、水素製造装置としての経済性を確立する必要がある。例えば、図8に示すような改質触媒層中に水素透過管を備えた反応管を多数並列に並べ、それぞれの入口、出口をヘッダで連結して多管式の反応装置を構成することも大型化の一つの手法である。しかし、かかる装置は大型で複雑な構成となるため、装置の操作性、制御性が悪く熱効率も低い装置となり、かつ建設するには多量の材料を必要とし製作者も不良であるため、コスト高の競争力のない装置となる。同じように、水素透過性膜を有す分離手段の構成、あるいは反応領域を加熱する加熱手段の構成をどのようにするかなどのエンジニアリングの問題は装置のスケールアップ上で極めて重要な問題であるが、具体的な例は示されていない。

【0006】一方、燃料電池を実用化するには高純度水素を低いコストで提供できることが極めて重要であり、かかる要請に応じて高純度水素を低いコストで製造できる工業的規模の水素製造装置を実現することが懸案となっていた。

【0007】そこで、上記要望に応えるべく、本発明者らは特願平05-055863号、同平05-55864号等により新規な構成の工業的水素製造装置を提案している。しかし、更に研究と実験とを重ねる間に、

(1) 水素製造装置の外径を大きくし、また高さを高くして水素製造装置の大型化を図る場合、(2) 一つの水素製造装置を運転する際、運転負荷の範囲を原料ガスの小流量から大流量まで大幅に変化させる必要のある場合、及び(3) 強度が低く粉化し易い改質触媒を使用する場合にも、より柔軟にかつ安定して対応できるように水素製造装置を工夫すべきであることを認識した。

【0008】上述の認識に鑑み、本発明の目的は装置の大型化が容易な構成であって、かつ運転負荷の大幅な変動にも柔軟に安定して対応し、かつ粉化しやすい改質触媒でも適用可能な構造を備えた工業的水素製造装置を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】研究の末、上記目的を達成できる水素製造装置を実現するには、バーナ火炎の安定性の向上と、改質触媒の粉化圧密防止及び水素透過管の座屈防止を講ずることが必要であることが判った。かかる知見に基づいて上記目的を達成するために、本発明

に係る水素製造装置は

(1) 選択的な水素透過性の仕切り壁を透過させて水蒸気改質反応により生成した水素を分離、収集するようにした水素製造装置において、

① 天井壁により頂部を閉じた直立最外筒と、その内側に直立して順次多重配設された外筒、中筒及び内筒と、並びに内筒の底部壁に配設された火炎上向きの直立式燃焼バーナとを備えてなり、

② 内筒と外筒とは上部端縁同士が連結して閉じた環状連結頂部を形成し、最外筒と外筒とが画成する第1環状空間部と内筒内側の内筒中空部とはそれぞれの頂部で連通し、更に外筒と中筒とが画成する第2環状空間部と中筒と内筒とが画成する第3環状空間部とはそれぞれの頂部で連通するようにしてなり、

③ 第2環状空間部及び第3環状空間部には改質触媒を充填した第1及び第2触媒層がそれぞれ形成され、更に第1触媒層には水素透過性の金属膜を無機多孔層上に有する複数の水素透過管が第2環状空間部の周方向に沿ってほぼ垂直に配置され、更に上端が開放されたスweepガス管が水素透過管内に配設されてなり、

④ 第3環状空間部の下部から原料ガスを導入して第2触媒層を上昇させつつ高温下で水素に転化し、続いて頂部から第1触媒層に流入させて更に未反応の原料ガスを水素に転化し、生成した水素を水素透過管を透過させて選択的に分離、収集し、水素透過管とスweepガス管との間に形成された環状部下部から導入したスweepガスに透過水素を同伴させてスweepガス管を経由してその下部からスweepガスと共に流出させるようにしてなることを特徴とする水素製造装置。

(2) 前記水素透過性の金属膜は、Pdを含む合金、Niを含む合金又はVを含む合金のいずれかの無孔質薄膜であることを特徴とする上記(1)記載の水素製造装置。

(3) 前記内筒中空部には前記燃焼バーナの火炎を包囲するように筒状の輻射体が配設されていることを特徴とする上記(1)又は(2)記載の水素製造装置。

(4) 前記輻射体はその壁が多孔質であることを特徴とする上記(3)記載の水素製造装置。

(5) 前記輻射体は内筒輻射体と外筒輻射体とからなる二重の筒状体であって、燃焼ガスは内筒輻射体内を上昇し、次いで内筒輻射体と外筒輻射体とが画成する環状空間部を流下し、更に外筒輻射体と前記内筒とが画成する環状空間部を上昇するようにしてなることを特徴とする上記(3)記載の水素製造装置。

(6) 輻射体は筒状体であって、その上部が前記最外筒の天井壁から離隔して間隙部を有し、かつ下部が開口部を備え、燃焼ガスは輻射体内側を上昇し間隙部を経て、次いでその一部が前記内筒と輻射体とが画成する環状空間部を流下し、前記筒状体下部の開口部を経て再び輻射体内側を上昇して、輻射体内側と外側を循環するように

してなることを特徴とする上記(3)記載の水素製造装置。

(7) 上記(1)又は(2)に記載した水素製造装置において、前記燃焼バーナに代えて柱状の触媒燃焼器を前記内筒中間部に配設してなることを特徴とする水素製造装置。

(8) 上記(1)又は(2)に記載の水素製造装置において、前記スリーブガス同伴方式の透過水素収集方法に代えて、水素透過側をポンプにて吸引掃気することによって透過水素を収集するようにしてなることを特徴とする水素製造装置。である。

【0010】

【作用】本発明に係る水素製造装置に導入する原料ガスは天然ガス、ナフサ、都市ガスなどの軽質炭化水素及びメタノールなどのアルコールに水蒸気を混合したものである。また、本発明で使用する改質触媒は上述の原料ガスから水素を水蒸気改質方法により製造する場合に従来から使用してきたいずれの触媒でも使用することができる。本発明の水素製造装置は内筒で堅型の火炉を形成し、その外側に順次直立の中筒、外筒及び最外筒の筒状体を配設した多重筒体で構成されている。更に、第2環状空間部及び第3環状空間部に改質触媒を充填してそれぞれ第1及び第2触媒層を形成し、第1触媒層に水素透過管を配設して反応／分離領域を形成している。好適には、それぞれの筒状体は円筒体であるのがよい。このようにすると火炉を中央部に配置した同心多重円筒体の構成により、半径方向の熱流束分布を均一にやすく、かつ水素透過管の耐熱温度を超過するようなホットスポットの発生が防止できる。

【0011】第2触媒層では原料ガスが加熱されるに伴って炭化水素の改質反応が進行し、該触媒層の出口近傍で温度、水素分圧とも最高値を示した後、第1触媒層に流入し、水素透過管で水素が抽出されながら更に改質反応が進行するため、原料ガス中の水素分圧は第1触媒層の出口に向って大きく低下する。従って、水素分圧は第1触媒層の方が全体に低く、また内筒が中央部の火炉壁となっていることから、温度については第2触媒層の内筒近傍は局部的に第1触媒層よりも高温になる。このように、両触媒層では温度、水素分圧のほかガス組成が異なるため、両触媒層個別の使用条件下で活性、耐久性とも実用に耐える触媒を選定することが好ましいが、現実には両触媒層に使用可能な触媒が開発されており、第1触媒と第2触媒は同じものとしてもよい。

【0012】原料ガス(プロセスフィードガス)を第3環状空間部の下部から導入して第2触媒層を上昇させつつ高温下で水素に転化し、続いて頂部から第1触媒層に流入させて更に未反応の原料ガスを水素に転化し、生成した水素を水素透過管を透過させて選択的に分離、収集し、水素透過管とスリーブガス管との間に形成された環状部下部から導入したスリーブガスに透過水素を同伴さ

せてスリーブガス管を経由その下部の水素出口からスリーブガスと共に流出させる。プロセスフィードガスは火炉を構成する内筒の直ぐ内側に設けられた第3環状空間部の高温に加熱された第2触媒層を通過するので、高い転化率で水素に改質され、改質された水素は第2環状空間部で選択的に水素透過管を介して分離、収集され、かつ未反応のプロセスフィードガスは更に第1触媒層で改質されるので、装置全体での転化率が大幅に上昇する。

【0013】吸熱反応である水蒸気改質反応を維持するために必要な熱は内筒の底部壁に取り付けられた直立式燃焼バーナによって供給される。直立式燃焼バーナは火炉の底部に設けて火炎が上向きになるような形式のバーナであって、従来から使用されてきたものを使用できる。火炎が上向きになる直立式燃焼バーナを火炉底部に取り付けることにより、火炎の方向が火炎の浮力方向及び燃焼ガスの流動方向に一致し、火炎の安定性が向上する。燃焼ガスは内筒中空部を上昇してその頂部から第1環状空間部に入り、流下しつつ第1触媒層を加熱して第1環状空間部の下部から排出される。

【0014】水素透過性の金属膜を無機多孔層上に備えた水素透過管は水素のみを選択的に透過させる機能を有し、当該水素透過管を反応部に内蔵する反応装置は所謂メンブレンリアクターと称されるものであって、概念は既知の技術である。炭化水素の例として、メタンを取り上げて水素透過管の作用を説明する。メタンの改質反応は500℃から1,000℃の範囲の反応温度で次の式に従って進行し化学平衡に達する。

【0015】



【0016】ここで、生成物から生成水素を水素透過管により分離して生成物中の水素分圧を低下させると、上記式において、更に反応は右側に進み、結果的に同じ反応温度での転化率が大きくなる。換言すれば、従来のメタン改質法では反応域の温度を約800℃にすることが必要であったが、水素透過管を使用することにより本発明に係る水素製造装置では同じ値の転化率を500～600℃の温度で達成することができる。なお、水素透過管の水素透過性の金属膜の単位面積あたりの水素透過量 Q_H は非透過側の水素分圧の平方根 $(P_h)^{1/2}$ と透過側の水素分圧の平方根 $(P_l)^{1/2}$ との差に比例する。すなわち、 $Q_H = k \{ (P_h)^{1/2} - (P_l)^{1/2} \}$ である。

【0017】以上のように、水素透過管で水素を収集して化学反応を上記式において右側に移行させることができるので、改質温度が従来より150℃～200℃程度低下する。それにより、原料ガスを加熱する熱量が節減され、熱効率が大幅に改善できる。また、反応温度が低いので、装置には耐熱性の高くない廉価な材料を使用できる。従って装置のコストを軽減できる。また、本発明に係る水素製造装置では第2触媒層では水素を生成する

だけで水素透過管により分離、収集しないので、第2触媒層出口、すなわち、第1触媒層入口で生成ガス中の水素分圧が高くなる。従って、第1触媒層での水素透過管による水素の分離、収集のための物質移動推進力が大きくなり、透過分離速度が増大するため、透過面積を減少することが可能となる。

【0018】スweepガスは水素透過管とスweepガス管との間に形成された環状の空間部の下部から導入されて、触媒層を流れる改質ガスと向流に流れる。従って、触媒層出口端近傍では生成した水素を同伴して大幅に水素分圧を低下させるので、スweepガスの導入は改質触媒層全体での転化率を上げる効果がある。また、水素透過管内のスweepガスと触媒層内改質ガスの向流物質移動で生成水素の回収率を高めることができる。本発明の水素製造装置において、使用するスweepガスとして、例えば水蒸気のほか、窒素、ヘリウムなどのイナートガスをあげることができる。

【0019】前述したように、水素透過管を透過する水素の量を増大させるには非透過側の水素分圧と透過側の水素分圧の差を大きくする必要があり、このため透過側の水素分圧を小さくするためにスweepガスを透過側に流通させることが有効であるが、このほかに透過側の水素分圧を下げる手段として透過側をポンプによって吸引する手段を採用することも有効である。

【0020】水素透過管の水素透過性の金属膜は水素のみを選択的に透過させるので、水素透過管により分離された水素の純度は極めて高く、前述の固体高分子燃料電池用の水素として好適である。

【0021】水素透過性の金属膜はその厚さが5～50μmであって、無機多孔層上に形成されて選択的に水素を透過させることができるものである。その下の無機多孔層は水素透過性の金属膜を保持するための担体であって、厚さが0.1mmから1mmの範囲で多孔性のステンレス鋼不織布、セラミックス、ガラスなどから形成される。更に、その内側には構造強度部材として単層もしくは複数層からなる金網が配置されている。水素透過管の寸法は特に制約はないが、経済的見地から径が20mm程度の管状のものが好適である。

【0022】水素製造装置の高さを高くして大型化すると、必然的に改質触媒層の高さも高くなり、従って水素透過管も長くなる。その結果、改質触媒層と水素透過管との間の熱膨張の差が大きくなって、改質触媒層と水素透過管との摩擦により改質触媒が粉化しやすくなるという問題がある。また従来の水素製造装置の水素透過管のように、下端が自由端になる上部固定型水素透過管では、水素透過管下端部が動いて改質触媒を圧壊して粉化させると言う現象が顕著である。しかし、本発明に係る水素製造装置では、水素透過管は上端が自由端で下部で固定されているので、水素透過管の自由端による改質触媒圧壊現象が殆ど発生しないし、また相互摩擦による改

質触媒の粉化も緩和される。これにより、改質触媒層の高さを従来より高くすることが可能になり、比較的強度が低い改質触媒でも大型水素製造装置に適用できる。

【0023】本発明の望ましい実施態様では、水素透過性の金属膜はPdを含む合金又はVやNiを含む合金のいずれかの無孔質層であることが好ましい。Pdを含む合金にはPd・Ag合金、Pd・Y合金、Pd・Ag・Au合金などをあげることができ、Vを含む合金にはV・Ni、V・Ni・Coなどを、またNiを含む合金ではLaNi₅などをあげることができる。また、無孔質Pd含有層の製作方法は、例えば米国特許第3155467号、同第2773561号各明細書に開示されている。

【0024】本発明の望ましい実施態様としては、内筒中空部に前記燃焼バーナの火炎を包围するように筒状の輻射体が配設することがあげられる。輻射体を設けて、その放射熱により第3環状空間部に形成された改質触媒層を加熱昇温することにより、所要のヒートフラックス(Heat Flux)を与えて、水素透過管にとって好ましくない局部加熱を防止しつつ、改質触媒層の温度を均一に維持することが可能となる。なお、水素透過管の温度を800℃以上に加熱することは水素透過管の耐熱性から見て好ましくない。

【0025】本発明の望ましい実施態様では、輻射体の例として輻射体の壁を多孔質とすることである。このようにすると輻射体の多孔性壁を燃焼ガスが通過しながら輻射体を効率よく加熱するからである。

【0026】本発明の望ましい実施態様では、輻射体の別の例として輻射体を内筒輻射体と外筒輻射体とからなる二重の筒状体にして、燃焼ガスが内筒輻射体内を上昇し、次いで内筒輻射体と外筒輻射体とが画成する環状空間部を流下し、更に外筒輻射体と前記内筒とが画成する環状空間部を上昇するようにして輻射体を効率よく加熱するようにすることである。

【0027】本発明の望ましい実施態様では、輻射体の更に別の例として輻射体を筒状体として、その下部が前記内筒の底部壁から離隔し、上部が開口部を備え、燃焼ガスが輻射体内側を上昇し、次いでその一部が開口部を経て前記内筒と輻射体とが画成する環状空間部を流下し、前記底部壁と該輻射体下部との間隙を経て再び輻射体内側を上昇して、輻射体内側と外側を循環するようにして輻射体を効率よく加熱するようにすることである。

【0028】本発明の改変例として、上述の水素製造装置において、燃焼バーナに代えて柱状の触媒燃焼器を内筒内側に配設するようにした装置があげられる。触媒燃焼器が燃焼バーナと輻射体とを兼ねたものになり、改質触媒層を均一に加熱することができる。

【0029】

【実施例】以下、添付図面を参照し、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明する。図1は本発明に係る水素

製造装置の一実施例の図解的断面図、図2は図1の水素製造装置の矢視I-Iでの概略横断面図である。水素製造装置10は天井壁12を有する有蓋最外筒14と、その内側に順次同心状に配設された外筒16、中筒18及び内筒20とを備えている。最外筒14、外筒16、中筒18及び内筒20とも直立円筒形をなしている。

【0030】内筒20と外筒16とは上部端縁同士が連結して閉じた環状連結頂部22を形成する。最外筒14と外筒16とはその筒壁間に第1環状空間部24を画成し、第1環状空間部24と内筒20内側の内筒中空部26とはそれぞれの頂部で連通している。内筒中空部26、最外筒14の天井壁12と環状連結頂部22との間の空間、更に第1環状空間部24からなる連続空間部は燃焼ガスの流路を形成している。更に、外筒16と中筒18とは、その筒壁間に第2環状空間部28を画成し、中筒18と内筒20とはその間に第3環状空間部30を画成している。また、第2環状空間部28と第3環状空間部30とはそれぞれの底部で連通している。最外筒14壁及び最外筒14の天井壁12はそれぞれ耐火煉瓦で構築されている。

【0031】第2環状空間部28及び第3環状空間部30にはそれぞれ改質触媒Aを充填した第1及び第2触媒層28、30（便宜上、それぞれ第2及び第3環状空間部と同じ符号を付す）がそれぞれ形成されている。更に、第1触媒層28には図2に示すように、水素透過性の金属膜を無機多孔層上に備えた円筒形の水素透過管32が第2環状空間部28の周方向に多数垂直に配置されている。水素透過管32の中には更にステンレス鋼製の円筒形スweepガス管34が同心状に配設されている。

【0032】図3に示すように、水素透過管32は頂部が閉塞された外径約20mmの管状体であって、内側に支持部材としてステンレス鋼製のメッシュ36を、その上に水素透過性の金属膜の担体としてのステンレス鋼不織布からなる無機多孔層38を備え、更にその上に水素透過性の金属膜として無孔質Pd系合金膜40が被覆されている。図1において、内筒中空部26の底部壁42には直立式燃焼バーナ44が上向きに取り付けられている。該燃焼バーナ44には燃料ガス管45と空気取り入れ管47とが接続されている。

【0033】次に、水素製造装置10のプロセス説明を図1及び図2を参照して行う。燃焼バーナ44は燃料ガス管45を介して導入された燃料ガスを空気取り入れ管47を介して取り入れた空気によって燃焼して、水蒸気改質反応に必要な熱エネルギーを第1及び第2触媒層28及び30に供給して所定の温度に維持する。燃焼ガスは内筒中空部26、最外筒14の天井部12と環状連結頂部22とが画成する空間、次いで第1環状空間部24を経て燃焼ガス出口46から外部に出る。

【0034】軽質炭化水素又はメタノールガスと水蒸気との混合ガスからなるプロセスフィードガスが、第3環

状空間部30の下部に設けられた原料ガス入口48から導入されて第3環状空間部30の第2触媒層30を上昇しつつ高温の下で改質されて水素に転化し、更に頂部から第2環状空間部28の第1触媒層28に流入して、未反応のプロセスフィードガスが更に水素に転化する。生成水素は第1触媒層28に設けられた水素透過管32により選択的に収集されてその下部に設けられた水素出口52からスweepガスと共に流出する。

【0035】スweepガスは装置下部のスweepガス入口50から送入され、スweepガス管34と水素透過管32との間の二重管空間部33を上昇して水素をスweepしながら上端開口からスweepガス管34内に流入し、生成水素を同伴して流下し水素出口52から流出する。スweepガスをして水素を押し流すようにして同伴流出させることにより、水素透過管32の透過側の水素分圧が低く維持される。スweepガスとしては例えば水蒸気、イナートガスが使用される。一方、第1触媒層28を通過した未反応の原料ガス、生成したCO、CO₂ガスは、オフガス出口54より系外に流出する。

【0036】この実施例では、プロセスフィードガスは火炉を構成する内筒20の直ぐ内側に設けられた高温の加熱触媒層30を通過するので高い転化率で水素に改質される。改質された水素は第2環状空間部28で選択的に水素透過管32を介して収集され、かつ未反応のプロセスフィードガスは更に第2環状空間部28の改質触媒層28で改質されるので、装置全体での転化率が大幅に上昇する。

【0037】次に、図4から図6を参照して別の実施例を説明する。図4から図6において、図1から図3によって説明した水素製造装置と異なる点についてのみ説明し、図1から図3と同一部については説明を省略する。図4に示す水素製造装置10の内筒中空部26には筒状の輻射体62が直立式燃焼バーナ44の火炎を包囲するように配設されている。輻射体62は多孔質の壁で形成された円筒体であって、燃焼ガスは燃焼バーナ44から多孔質の壁を貫通して内筒中空部26に流入し、その過程において輻射体62を加熱して全体がほぼ均一な温度になるようにする。加熱された輻射体62はほぼ均一なヒートフラックスで以て改質触媒層30を均一に加熱する。

【0038】図5に示す水素製造装置10は図4に示す輻射体62の改変例を示すもので、図5に示す輻射体62は二重円筒状になっていて内筒輻射体64と外筒輻射体66とから構成されている。内筒輻射体64は内筒20の底部壁42に当接し、上部で最外筒14の天井壁12に対して間隙を有するように配置されている。外筒輻射体66は上部で天井壁12に当接し、下部で底部壁42から離隔している。燃焼ガスは燃焼バーナ44から内筒輻射体64内を上昇し、次いで内筒輻射体64と外筒輻射体66との間の環状空間部67を流下して外筒輻射

体66の下部から内筒中空部26に流入する。その過程において、燃焼ガスは内筒輻射体64及び外筒輻射体66を加熱して全体がほぼ均一な温度になるようにする。加熱された内筒輻射体64及び外筒輻射体66はほぼ均一なヒートフラックスで以て改質触媒層30を均一に加熱する。

【0039】図6に示す水素製造装置10も図4に示す輻射体62の別の改変例である。図6に示す輻射体62は耐火煉瓦からなる円筒状の輻射体であって、輻射体62の下部は水素製造装置10の底部壁42との間に開口部68を有し、かつ輻射体62の上部は最外筒14の天井壁12から離隔して間隙部70を備えている。以上の構成により、燃焼ガスは直立式燃焼バーナ44から輻射体62内を上昇して上部の間隙部70から流出し、一部が内筒20と輻射体60との間の環状空間部72を流下して開口部68を介して再び輻射体62内側に入り循環する。この過程において、輻射体62をまんべんに加熱して全体がほぼ均一な温度になるようにする。加熱された輻射体62はほぼ均一なヒートフラックスで以て改質触媒層30を均一に加熱する。

【0040】図7に示す水素製造装置10は図1に示す水素製造装置10の改変例を示すものである。水素製造装置10では燃焼バーナに代えて柱状の触媒燃焼器82が内筒中空部26に配設されている。触媒燃焼器82は燃料ガスと空気が導入される多孔質の内管84とそれを囲むメッシュ状の外管86と、その間に充填された燃焼触媒層88とから形成されている。以上の構成により、燃料ガスは燃焼触媒層88中で燃焼し、触媒燃焼器82全体を均一な温度に加熱する。加熱された触媒燃焼器82はほぼ均一なヒートフラックスで以て改質触媒層30

を均一に加熱する。

【0041】以下、本発明の実施の具体例を説明する。

(1) 装置構成

図1に示した水素製造装置10として、内筒（内径100mm）20、中筒（内径118mm）18、外筒（内径175mm）16、最外筒（内径190mm）14、水素透過管（外径20mm）32、スリーブガス管（外径6mm）34よりなる有効長600mmの反応器を図1に示すように構成し、第2環状空間部28の第1触媒層に前記の水素透過管32を周方向に等間隔で15本直立配置した。改質触媒Aとしてはニッケル系触媒（平均粒径2mmφ）を使用した。なお、火炉を構成は図1に示したような直立式燃焼バーナ44のみを配置する方式とし、また外気への放熱を小さくするため、最外筒14の外側は厚さ200mmのロックウールで保温した。

【0042】(2) 操作条件

○改質側原料ガス（都市ガス13A）供給量：32.1モル/h

○改質側原料ガス中のスチーム供給量：1.35kg/h

○改質用スチーム/改質側原料ガス（モル比）：2.0

○改質反応温度：500℃

○改質反応圧力：6.03kgf/cm² - abs.

○スリーブガス（スチーム）供給量：1.41kg/h

○スリーブガス圧力：1.22kgf/cm² - abs.

【0043】(3) 水素生成試験結果

上述の条件下で反応させた結果、スリーブガスに同伴されて得られた水素量は123.0モル/hであり、水素中の不純物としてのCOは1ppm以下であった。また、原料ガス中の炭化水素の転化率は約90%が達成できた。これに対して、水素透過量を採用しない従来型のリフォーマでは操作温度と圧力の関係から化学平衡の壁があるため、上述の反応温度、圧力では転化率は約24%にすぎなかった。

【0044】

【発明の効果】本発明によれば、上述の構成により得られる以下の利点を備えて、高純度の水素を経済的に得ることのできる工業的規模の水素製造装置を実現している。

(a) 燃焼バーナとして火炎が上向きになる直立式バーナを使用しているため、火炎の安定性が向上し、それによって水素製造装置の大型化が容易であり、また一つの大規模装置で処理量を大幅に変動させるような運転が可能になる。

(b) 水素透過管が下部で固定され、上部で自由端となっているため、熱膨張による水素透過管と改質触媒層との相互摩擦による触媒の粉化が減少し、また上部固定式水素透過管を取り付けた従来の場合に生じる改質触媒層下部での改質触媒圧壊現象もない。これによって、強度の比較的低い改質触媒を使用することが可能となり、また改質触媒層の高さを高くして装置を大型化することが可能となる。

【0045】本発明に係る水素製造装置は、以上の本発明特有の利点の他に従来の垂下式燃焼バーナを取り付けた従来の水素製造装置と同様に下記の利点を備えている。

(c) 装置が多重筒体から構成されているため、構造が簡明かつコンパクトである。従って、本発明水素製造装置は少ない材料で経済的に建設できる。

(d) 反応管を多数並列配置した多管式の装置に比べて遙かに軽量であるから熱容量が小さい。従って、装置を迅速に起動停止することが可能で、かつ装置負荷変更時の応答性が良好である。

(e) 接触層をその両側から加熱するので触媒層がより均一に加熱できる。また、火炉を中央部に配置した多重円筒体の構成により半径方向の熱流束分布が均一になる。従って、水素透過管の耐熱温度を超過するようなホットスポットの発生を防止できる。

(f) 第2触媒層では水素を生成するだけで水素透過管

13

により分離、収集しないので第2触媒層出口、すなわち第1触媒層入口で生成ガス中の水素分圧が高くなる。従って、第1触媒層での水素透過管による水素の分離、収集のための物質移動推進力が大きくなり、分離速度が増大し透過面積を減少することが可能となる。

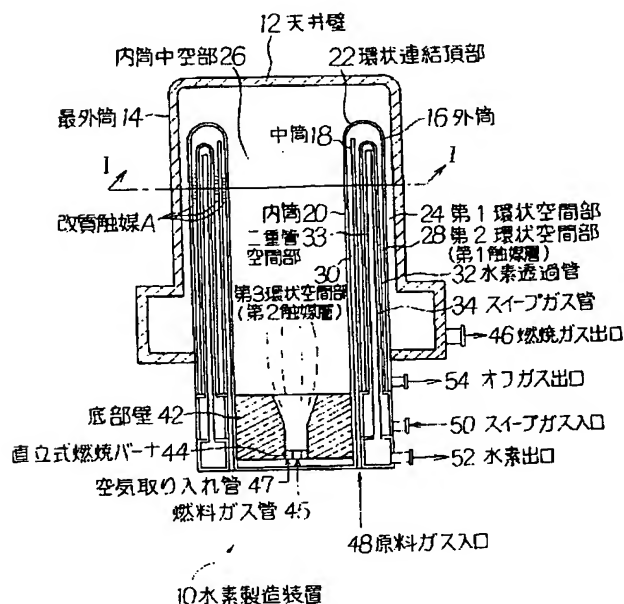
(g) 水素透過管内のスweepガスと触媒層内改質ガスとの向流物質移動により生成水素の回収率を高めることができる。

(h) 水素透過管で水素を分離、収集して化学平衡を生成物の生成に有利に移行させることができるので、改質温度を従来より150～200℃程度低下させることができる。

(i) また、反応温度が低いので、装置には耐熱性の高くない廉価な材料を使用できる。従って、装置のコストを軽減できる。

(1) 更に、輻射体を設けることにより、局部加熱の恐れなく触媒層を均一に所定の温度に加熱することができる。

【図1】



14

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る水素製造装置の第1の実施例の図解的断面図。

【図2】 図1の水素製造装置の矢視I-Iの模式的横断面図。

【図3】 本発明装置で使用する水素透過管の部分断面図。

【図4】 本発明に係る水素製造装置の第2の実施例の図解的断面図。

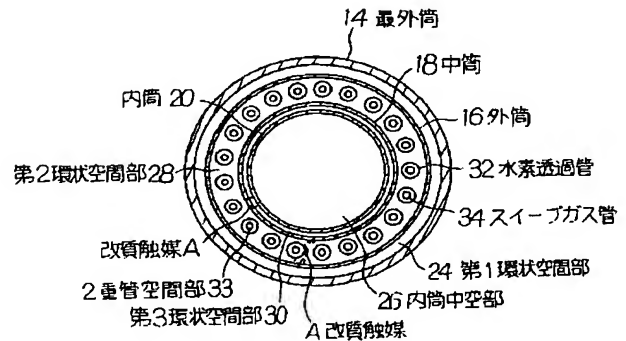
10 【図5】 本発明に係る水素製造装置の第2の実施例の改変例の図解的断面図。

【図6】 本発明に係る水素製造装置の第2の実施例の別の改変例の図解的断面図。

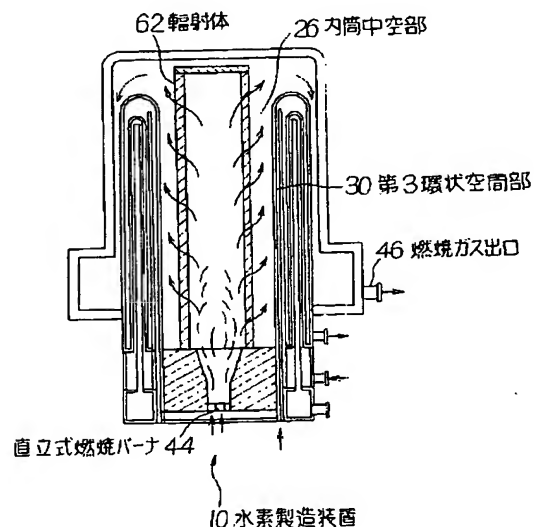
【図7】 本発明に係る水素製造装置の第3の実施例の図解的断面図。

【図8】 従来の水素製造装置の実験室規模の装置の模式的構造図。

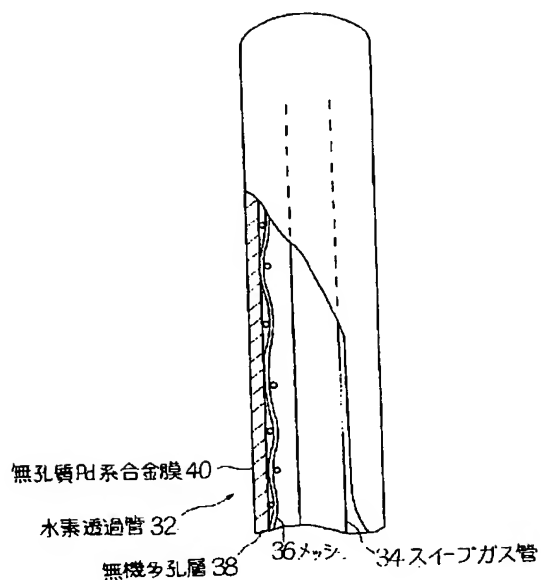
【図2】



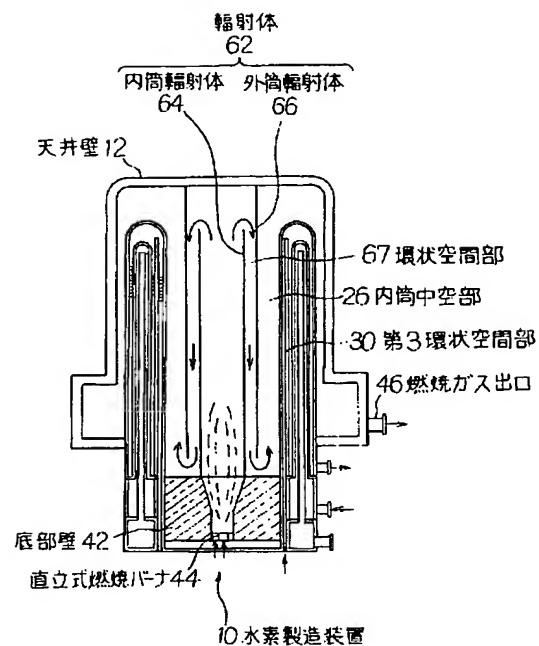
【図4】



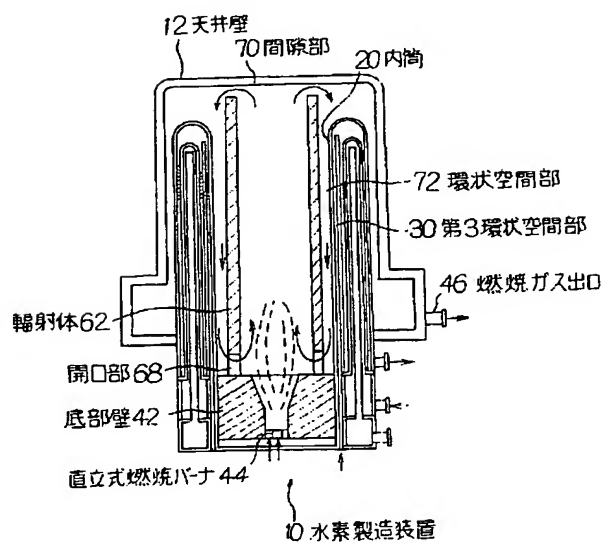
【図 3】



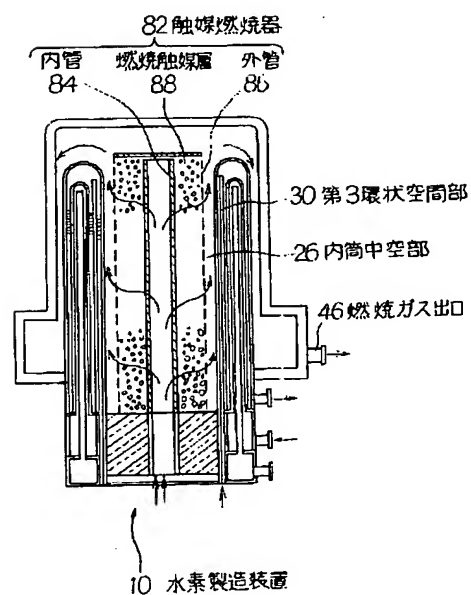
【図 5】



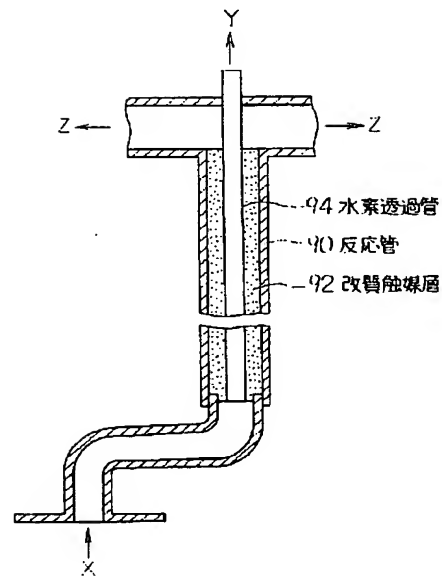
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(72)発明者 内田 洋
神奈川県横浜市緑区あざみ野 3 - 2 - 15 -
106
(72)発明者 黒田 健之助
東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 1 号 三
菱重工業株式会社本社内

(72)発明者 小林 一登
広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 22 号
三菱重工業株式会社広島研究所内
(72)発明者 太田 眞輔
広島県広島市西区観音新町四丁目 6 番 22 号
三菱重工業株式会社広島製作所内